

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-164416

(43)Date of publication of application : 16.07.1991

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 01-301195

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 20.11.1989

(72)Inventor : MATSUMOTO MASATOSHI
MURAKAMI SHIGERU

(54) VITREOUS CARBON POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce the vitreous carbon powder having specified grain diameter and specific surface and easy to handle at a low cost by roasting and crusing a cured and expanded thermosetting resin in a nonoxidizing atmosphere or crushing and then roasting it.

CONSTITUTION: A thermosetting resin is cured and expanded. A resol-type phenolic resin, furan resin, etc., are used as the thermosetting resin. A volatile foaming agent and a curing agent are added to the resin, and a surfactant and a carbonaceous filler such as carbon powder are further added, as required. The mixture is heated to about 60-90°C, cured and expanded. The expanded material is roasted in a nonoxidizing atmosphere and then crushed, or the expanded material is crushed and then roasted. The roasting is carried out at \geq about 800°C to carbonize the resin. Consequently, a vitreous carbon powder having $\geq 1\mu\text{m}$ average grain diameter and $\geq 200\text{m}^2/\text{g}$ specific surface, excellent in resistance to corrosion and chemicals and easy to handle is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

This Page Blank (uspto)

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-164416

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 31/02

識別記号 庁内整理番号
1 0 1 B 6345-4G

④ 公開 平成3年(1991)7月16日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑥ 発明の名称 ガラス状カーボン粉末及びその製造方法

⑦ 特 願 平1-301195

⑦ 出 願 平1(1989)11月20日

⑦ 発 明 者 松 本 政 俊 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社大町研究所
内

⑦ 発 明 者 村 上 繁 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社大町研究所
内

⑦ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑦ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス状カーボン粉末及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径: $1\mu\text{m}$ 以上であって

比表面積: $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の

ガラス状カーボン粉末

(2) 熱硬化性樹脂の硬化発泡体を非酸化性雰囲気
中で焼成し粉砕するか、または該発泡体を粉砕し
た後焼成することを特徴とする比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$
以上のガラス状カーボン粉末の製造方法。

(3) 炭素フィラーを熱硬化性樹脂、揮発性発泡
剤と共に混合することを特徴とする特許請求の範
囲第2項のガラス状カーボンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐食性、耐薬品性等に優れた比表面
積の大きなガラス状カーボン粉末に関する。

〔従来の技術〕

カーボン粉は耐熱性、電気伝導性、耐薬品性等
に優れているため、多くの用途に使用されてい
る。通常は、コークスとピッチを原料とする成形
体を作成し、これを焼成し、黒鉛化の上粉砕し
て、カーボン(黒鉛)粉末とすることが行なわれ
ているが、比較的耐食性に劣るカーボン粉末とな
る。

一方、同じくカーボン粉末ではあるが、通常の
カーボンとは異質のガラス状カーボンが知られて
いる。

このガラス状カーボンの粉末は、フェノール樹
脂、フラン樹脂等の合成樹脂あるいはピッチ等を
原料として特殊な方法により製造された球状の粉
末で商品化されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

現在市販されているガラス状カーボン粉末は、
球状でかつその特異な性質(硬質ガラス状、気密
性)から比表面積が極めて小さいため、比表面積
の大きなことを求められる用途(各種電池用電
材、触媒担持用、etc)には不向きであった。

特開平3-164416 (2)

またガラス状カーボンの成形体としてはフェノール樹脂、フラン樹脂、塩素化塩ビ等の樹脂を成形した後、非酸化性雰囲気下で発泡、割れ等を回避しながら長時間をかけて焼成することにより得られていた。この方法で得られるガラス状カーボンは硬質炭素であり、気密性、耐食性、耐薬品性に優れる等の特徴を有していた。これを粉砕すればガラス状カーボン粉となるが表面積は極めて小さいものである。

比表面積を大きくする方法としては、粉の粒度を細かくする方法、活性化処理を行なう方法が考えられる。

しかしながら、粉砕法で粒度を $1\mu\text{m}$ 以下のように細かくすることはコストが大きくなるばかりでなく、球状物や緻密なガラス状カーボンの粉砕品ではたとえ粉砕しても $200\text{m}^2/\text{g}$ のような表面積の粉末を得ることは困難である。

本発明者らは、粉末製造のために低いコストで済み、取扱い易い粒度であって、且つそれでも大なる比表面積を有するガラス状カーボン粉末を得

るための検討を行なった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、研究の結果、平均粒径： $1\mu\text{m}$ 以上であって且つ比表面積： $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上のガラス状カーボン粉末を開発することに成功し、本発明を完成するに至った。

また、上記のごときガラス状カーボンは熱硬化性樹脂、揮発性発泡剤を混合、硬化剤で発泡硬化した後、これを非酸化性雰囲気中で焼成し粉砕するか、または発泡体を粉砕した後焼成することにより比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上のガラス状カーボン粉末を容易に得ることができる製造法を開発した。

ガラス状カーボンとはグラッシーカーボンとも呼ばれ、通常緻密なガス不透過性の硬質の炭素であって、耐食性、耐薬品性に優れているものであり、これを粉砕しても通常はさほど表面積を大きくすることは出来ない。

本発明者らはガラス状カーボンを多孔質とし、これを粉砕して平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の粉末であっ

て、且つ比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、且つ耐食性、耐薬品性を損なわずに極めて比表面積の大きなガラス状カーボン粉末を開発することに成功した。

この比表面積の大きなガラス状カーボンを製造するには、ガラス状カーボン製造原料として用いられている熱硬化性樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂に揮発性発泡剤を混合し、硬化剤で硬化する。フェノール樹脂としてはレゾールタイプ、ノボラックタイプの両方とも使用可能であるが、発泡成形体の製造の容易性ではレゾールタイプが好ましい。

揮発性発泡剤としては発泡フェノール樹脂の製造の場合に使用されているものであれば有機、無機いずれの発泡剤であっても使用できるが、取扱いの容易性、発泡効率の面から沸点が $5\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲にある有機揮発性発泡剤が好ましい。例えば、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、メチレンクロリド、トリクロロトリフルオロエタン、アセトン、エーテル、

石油エーテル、ペンタン等をあげることが出来る。

有機揮発性発泡剤の使用量は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、 $5\sim 50$ 重量部が適当である。

この範囲より少ないときは十分な比表面積を得ることが困難となり、またこれ以上を使用するときは嵩高になり、ハンドリングが困難になったり収率が低くなる等の問題はあがあるが、この範囲外でも操作の困難は増すが、不可能ではない。

また硬化剤としては、熱硬化性樹脂を出来るだけ早く硬化できるものがよく、通常は有機酸または無機酸の強酸が便利である。例えば、フェノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、リン酸、硫酸、ホウ酸等が使用できる。

使用量は硬化剤の種類により異なるが、一般に熱硬化性樹脂 100 重量部に対して $1\sim 30$ 重量部程度である。

なお、発泡作用を円滑に勤め、適度な大きさの

特開平3-164416 (3)

気孔の分散と通気性気泡（連続気泡）の生成率を高めるため、界面活性剤、例えばポリジメチルシロキサンーポリアルキレンオキサイドーブロックコポリマー、ビニルシランーポリアルキレンポリオール共重合体等のシリコン系界面活性剤を混合物に少量添加して、硬化反応させることが望ましい。

なお、硬化に際して熱硬化性樹脂に炭素質フィラーを添加してから硬化させてもよい。この炭素質フィラーとしては、炭素粉末、黒鉛微粉、カーボンブラック、炭素繊維等があるが、粒度が小さい方がよく、またその添加量は熱硬化性樹脂100重量部に対し、臨界的でないが最大30重量部に止めるべきである。

この炭素質フィラーの添加は電気比抵抗の低減等、本発明で得られるガラス状カーボン粉末の物性の調整するものでしかなく、本質的なものではない。

次に本発明の製造方法について説明する。代表的な方法としては、前記熱硬化性樹脂、揮発性発

泡剤、硬化剤の反応混合物、更に必要に応じ界面活性剤、炭素質フィラーをミキサー等を用いて均一に混合、分散させ、パネルプレス等に注入し、あとで粉砕が容易になるように所望のサイズ、形状になるように成形し、60～90℃程度に加熱しながら樹脂を発泡、硬化させる。この際、気泡は均一に分散し、且つ通気性気泡であることが望ましく、これを得るためには従来の発泡プラスチックの発泡法の技術を応用することがよい。

得られた硬化した発泡樹脂は、密度が0.05～0.2程度であり、そのまま真空又は窒素等の非酸化性雰囲気下において800℃以上の温度で炭素化し、ガラス状カーボンの発泡体を得る。

この焼成後の発泡体の密度は焼成のとき体積が1/2程度に収縮するので、発泡樹脂と同じく0.05～0.2g/cm³程度である。

このようにして得られたカーボン発泡体は、通常の機械的粉砕、例えば衝撃粉砕で粉砕し、ガラス状カーボン粉末とする。

あるいは熱硬化した発泡樹脂を、あらかじめ粉

砕した後、上記と同様の条件でガラス状カーボン粉末としてもよい。

このような方法で製造されたガラス状カーボン粉末はガラス状カーボンの特徴を備えておりながら、平均粒径に比してその比表面積は極めて大であって、各種電池用部材、触媒担体、キャパシター、吸蔵材等に高性能なカーボン粉末として有用である。

なお、ここで得られたガラス状カーボン粉末は更に必要であれば、通常の黒鉛化と同様の高温焼成条件で処理してもよい。

以下、実施例を示す。

【実施例】

（実施例1）

液状レゾールフェノール樹脂100gにシリコン系界面活性剤（調信越化学社製、F-305、ジメチルポリシロキサンとポリエーテルのブロックコポリマー）2g、発泡剤としてフレオン-113（1,1,2-トリフルオール-1,2,2-トリクロロエタン）10gを加えてミキサー

で充分攪拌した後、硬化剤として63%フェノールスルホン酸20gを加え、更に30秒攪拌して、あらかじめ80℃に加熱したパネルプレス（600×600×50mm）内に注入し発泡せしめ、10分硬化反応を行ない、脱型した。

この発泡体を非酸化性雰囲気下で各温度に20℃/hrの昇温速度で焼成した後、奈良式粉砕機で粉砕し、所定粒度のガラス状カーボン粉とした。

これらガラス状カーボン粉の比表面積を常法に従い、BET法（N₂ガス）により測定した。

また、ガラス状カーボン粉末の電気比抵抗は、第1図に示すように絶縁板上に銅板を置き、その上に内径10mmφのプラスチック製円筒を置き、内部にサンプルを入れ、プラスチック円筒に内挿するように銅製円柱を入れ、その上に絶縁板をおいて荷重が5g/cm²になるように圧縮し、上部銅製円柱と下部の銅板の間に1アンペアの定電流を通じ、電気比抵抗を測定した。結果を表1に示す。

特開平3-164416 (4)

本実験より明らかなように本発明で得られるガラス状カーボン粉はミクロポーが多く、極めて大きな比表面積を有していた。

(以下余白)

表1 配合条件と比表面積、粉末電気比抵抗測定結果

N O .		配 合 (g) フェノール樹脂 100g に対して				処理温度 (℃)	カーボン粉の諸物性		
		界面活性剤	発 泡 剤	炭 素 フィラー	硬化 剤		粒 径 平均径 (μ m)	比表面積 (m ² / g)	粉体電気比抵抗 (Ω ・ c m)
実 施 例 1	1	F-305 2	フレイブ-113 10	—	フェノール系酸 20	600	5	470	1 以上 (測定不能)
	2	〃	〃	—	〃	800	5	460	0.130
	3	〃	〃	—	〃	1500	4	430	0.078
	4	〃	〃	—	〃	2000	7	380	0.052
	5	〃	〃	—	〃	3000	8	270	0.037
比 較	市販カーボンブラック（ファーンズブラック、N 1 1 0）						0.017	140	1 以上 (測定不能)
	昭和電工製、人造黒鉛微粉（U F G - 5）					3000	3	85	0.030
	同 （U F G - E X）					3000	0.4	150	0.048
	市販球状ガラス状カーボン粉						5	1	0.091

注1) 粒度測定はレーザー四折式粒度分布測定機により測定した。

注2) 粉末電気比抵抗は図1に示した方法により測定した。

特開平3-164416 (5)

(実施例2)

実施例1と同様にし、炭素フィラーを添加した場合の効果について調べた。各々の配合を表2に示した。このようにして得られたガラス状カーボン粉の比表面積の測定結果及び粉体電気比抵抗測定結果を表2に示した。実施例1と同様に極めて大きな比表面積を有するガラス状カーボン粉末であり、炭素フィラーの添加は粉体電気比抵抗の低減作用があることがわかった。

(以下余白)

表2 配合条件と比表面積、粉末電気比抵抗測定結果

N O .		配 合 (g) フェノール樹脂100gに対して				処理温度 (℃)	カーボン粉の諸物性		
		界面活性剤	発 泡 剤	炭素フィラー	硬化剤		粒 径 平均径 (μ m)	比表面積 (㎡/g)	粉体電気比抵抗 (Ω ・ c m)
実 施 例 2	6	F-305 2	メチレクロロ 10	カーボンブラック N110 20	フェノール系硬化 20	1500	5	410	0.071
	7	"	フレイ 10	人造黒鉛 粉 UFG-5 20	フェノール系硬化 20	1500	6	350	0.049
	8	"	メチレクロロ 10	人造黒鉛 粉 UFG-EX 20	ベンゾスルホン酸 15	1500	6	330	0.046
	9	"	フレイ 10	カーボンブラック N110 15	フェノール系硬化 20	1500	4	390	0.077

特開平3-164416 (6)

(実施例3)

実施例1と同様にして作成した発泡硬化成形体を焼成段階の前に機械的粉碎処理を施した後、焼成を行ない、ガラス状カーボン粉を得た。これらのカーボン粉について実施例1、2と同様に比表面積、粉体の電気比抵抗を測定した。得られた結果を表3に示した。これらの結果より、粉碎工程を焼成前に行なっても、実施例1、2と同様の比表面積の大きなガラス状カーボン粉を得られることが分かった。

表3
実施例3によるカーボン粉の粒径と比表面積

		処理温度 (℃)	粒 径 平均値 (μm)	比表面積 (m ² /g)
実 施 例 3	10	600	8	330
	11	800	7	270
	12	1500	6	290
	13	2000	6	240

〔発明の効果〕

以上の説明で明らかなように、本発明により得

イバーなどの各種有機物、あるいは焼成中にほとんど揮散消失するポリエチレン粉末や無機物などの各種添加物等を用いても同じ結果が得られることは容易に推論可能であり、これら炭素フィラーの代替物の添加は本質的には本発明に包含されるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はガラス状カーボン粉の電気比抵抗を測定するための概念図である。

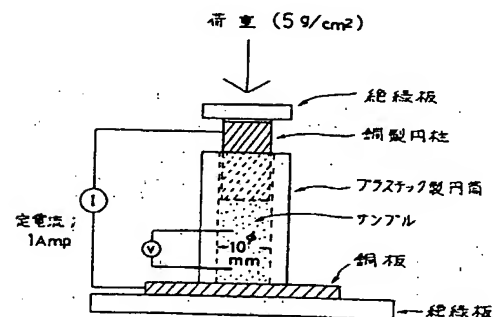
特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 井理士 菊地 精一

られるガラス状カーボン粉は賦活処理を施すことなく、且つ取扱いの容易な粒度の大きな状態で大きな比表面積を有するカーボン粉である。

また、ガラス状カーボン粉は耐薬品性、耐食性等に優れた材料であることは周知のことであり、本発明で得られるガラス状カーボン粉は各種電池用、触媒担体用、電気二重層を利用したキャパシター用、各種気体の吸蔵材用等のカーボン材料として好適な材料である。

また、本発明で得られるガラス状カーボン粉は水蒸気、ハロゲンガス等による賦活処理等を必要としないために安価に製造が可能であり、産業界に寄与する度合いが極めて大きい。もちろん賦活処理を施せば従来品以上の比表面積を有するカーボン粉末を容易に得ることが出来る。

なお、本発明の上記の説明は熱硬化性樹脂、有機質発泡剤またはこれに炭素フィラーを混合し、熱硬化剤で加熱硬化成形する系についてのみ述べているが、炭素フィラーの代替物、例えば焼成で炭化するデンプン、セルロース樹脂、PANファ



第1図 粉体電気比抵抗測定法